

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-075575

(43)Date of publication of application : 28.04.1984

---

(51)Int.Cl.

H01M 8/14

---

(21)Application number : 57-184617

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 22.10.1982

(72)Inventor : WATANABE HIROSHI  
CHIKAZAKI MITSUO

---

## (54) MOLTEN CARBONATE TYPE FUEL CELL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a molten carbonate type fuel cell adapted to be reduced in deterioration in output power with time, by employing as the separator on the cathode side a metallic member including as its main component a group VIII element with an intermetallic compound of the above element and Al formed on the surface thereof.

CONSTITUTION: A molten carbonate type fuel cell is constructed by porous electrodes with an electrolyte holding member disposed therebetween and with separators provided on the exteriors thereof. As the separator on the cathode side of the fuel cell, such a material as metallic member of stainless steel or the like including as its main component Fe or the like of group VIII elements, with an intermetallic compound of the above element of the metallic member and Al formed on the surface thereof, is employed. Since the above separator, whether on the cathode side or the anode side, exhibits a good corrosion resistance against the molten carbonate, the initial performance of the fuel cell can be maintained for a long time. For the separator on the anode side, the material including as its main component a group VIII element having no intermetallic compound is preferable.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭59—75575

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 8/14

識別記号

庁内整理番号  
7268—5H

⑰ 公開 昭和59年(1984)4月28日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑱ 熔融炭酸塩型燃料電池

⑲ 特 願 昭57—184617  
⑳ 出 願 昭57(1982)10月22日  
㉑ 発 明 者 渡辺宏  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

㉒ 発 明 者 近崎充夫  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号  
㉔ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 熔融炭酸塩型燃料電池

特許請求の範囲

1. 一対の多孔質電極と、前記電極間に配置された電解質保持材と前記一対の電極の外側に配置されたセパレータとを有する燃料電池において、前記カソード側セパレータが周期律表第8族の元素を主成分とする金属部材の表面に、前記第8族元素とアルミニウムとの金属間化合物層を有することを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。
2. 特許請求の範囲第1項において、前記金属間化合物層の厚さが500nm以下であることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。
3. 特許請求の範囲第1項において、前記金属間化合物層はアルミニウム拡散コーティングによつて形成されていることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。
4. 特許請求の範囲第1項において、前記第8族元素が鉄からなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

5. 特許請求の範囲第1項において、前記金属部材がステンレス鋼からなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

6. 特許請求の範囲第1項において、前記金属部材がNiからなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

7. 特許請求の範囲第1項において、前記金属部材がNi合金からなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

8. 一対の多孔質電極と、前記電極間に配置された電解質保持材と前記一対の電極の外側に配置されたセパレータとを有し、カソード側の前記セパレータが周期律表第8族の元素を主成分とする金属部材の表面に前記第8族元素とアルミニウムとの金属間化合物層を有する燃料電池において、前記アノード側セパレータが周期律表第8族の元素を主成分とする金属部材からなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

9. 特許請求の範囲第8項において、前記アノード側セパレータがNiからなることを特徴とする

熔融炭酸塩型燃料電池。

10. 特許請求の範囲第8項において、前記アノード側セパレータが軟鋼からなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、熔融炭酸塩を電解質とする燃料電池に関する。

〔従来技術〕

熔融炭酸塩型燃料電池は、電解質保持材を間に挟んで一対の多孔質電極を有し、その外側にセパレータを有する。アノード側電極には還元性ガスが供給され、カソード側電極には酸化性ガスが供給される。セパレータは装置の枠組を構成するだけでなく電極に接して集電の役割も果している。セパレータが腐食すると、セパレータと電極間の電気抵抗が増加し出力が低下して初期の性能が得られなくなるという問題を生ずる。カソード側セパレータは酸化雰囲気中で、アノード側セパレータは還元雰囲気中でいずれも600～700℃の

高温の熔融炭酸塩と接する。このため極めて腐食しやすい。現状ではいずれのセパレータともSUS系材料が用いられているが、腐食による出力低下のために長時間初期の性能を保持するのが難しい状態である。熔融炭酸塩としては $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 系が用いられることが多い。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、SUS系材料のセパレータを有する燃料電池よりも出力低下が少ない熔融炭酸塩型燃料電池を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明は、カソード側セパレータとして周期律表第8族の元素を主成分とする金属部材の表面に第8族元素とAlとの金属間化合物層を有するものを用いたことにある。アノード側セパレータとしては、金属間化合物層を有しない第8族元素を主成分とするものを用いることが望ましい。

カソード側セパレータは、周期律表第8族元素のみからなる部材にAlと該元素との金属間化合物層を形成したものでよい。

金属間化合物層の厚さは500μm以下が望ましい。金属間化合物層は比較的、脆いため500μm以上の厚さにすると剥離、破壊などを起こしやすくなる。

金属間化合物の成分は、第8族元素とAlが1:1モル比となつていることが望ましい。

アノード側部材は第8族元素を主成分とするものからなる。この場合Alと第8族元素との金属間化合物層は形成しない。カソード側は酸化性雰囲気のため $\text{Al}_2\text{O}_3$ が保護膜となり耐食性が保たれるが、アノード側は還元性雰囲気のため $\text{Al}_2\text{O}_3$ で保護する必要がないためである。

アノード側セパレータでは部材表面にNiメッキ又はNiクラッドなどによりNiをコーティングしてもよい。

本発明によるセパレータはアノード側及びカソード側ともに熔融炭酸塩に対する耐食性にすぐれており、従来のSUS材系のセパレータを用いた場合に比べて熔融炭酸塩型燃料電池の初期性能を長時間保持できる。

第8族元素と他の元素との合金の表面に第8族元素とAlとの金属間化合物層を形成してもよい。この場合、合金部材中の第8族元素の量は60重量%以上にすることが望ましい。Al拡散コーティングでは、バツク剤中のAlと金属部材中の元素とを反応させて金属間化合物層を形成する。普通、金属部材中に最も多量に存在する元素とが反応するため、第8族元素とAlとの金属間化合物層を形成するためには金属部材中の第8族元素の量は60重量%以上必要である。第8族以外の元素にはCr, Mo, W, Tiなどを使用することが望ましい。

好適なFe合金はステンレス鋼或いは軟鋼である。本発明に適用できる金属間化合物層の形成方法としてはスパッタリング法、CVD法(ケミカル・ベーパー・デポジション)、バツク法(拡散コーティング)などがある。これらの中ではAlバツク法が最も望ましい。複雑形状の大型品に数百ミクロンの厚い金属間化合物層を形成するためにはバツク法が適している。

## 〔発明の実施例〕

以下実施例を説明する。

試料として純Ni, SUS316, SUS304, ハステロイX, 純Fe, Fe-5重量%Mo鋼, Fe-10重量%Mo鋼, 軟鋼, Si拡散コーティングした純Ni, Al拡散コーティングしたSUS304およびCr拡散コーティングしたSUS304の計11種を用いた。これら11種の試料について酸化及び還元雰囲気中で熔融炭酸塩に対する耐食性試験を行なった。また耐食性の良好なものについて模擬セパレータを作製して出力試験を行なった。

SUS316, SUS304, ハステロイXは市販品である。成分組成を第1表に示す。

第 1 表

(重量%)

	C	Mn	Ni	Cr	Fe	Co	Mo
SUS316	0.03	1.79	12.09	17.37	残	—	2.17
ハステロイX	0.1	—	残	22.0	18.5	1.5	9.0
SUS304	0.03	1.55	9.39	18.25	残	—	—

腐食試験は塗布法で行なった。即ち $1 \times 10 \times 15$  mmの試料表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  熔融塩を $5 \text{ mg/cm}^2$  塗布して $750^\circ\text{C}$ または $850^\circ\text{C}$ に加熱して行なった。アノード側ガスとして $\text{H}_2$ 、カソード側ガスとして大気を用いた。腐食試験前後の重量変化量で耐食性を評価した。

大気中で $750^\circ\text{C}$ , 122時間の腐食試験を行なった試料のうち耐食性の良好なものみの結果を第1図にまとめた。試験は2回行っている。重量変化量が負になっているのはスケールが剥離しやすいことを示している。スケールが剥離しやすいものは剥離部分からさらに腐食が進行するので好ましくない。スケールが剥離しにくくしかも重量変化量の最も少ないのはAl拡散コーティングしたSUS304である。X線回折によると表面層は $\text{FeAl}$ になっており、これが熔融炭酸塩に対してすぐれた耐食性を示すものと考えられる。なおFeとAlの化合物として $\text{FeAl}$ 以外に $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ などが考えられるが、これらは脆いためコーティング層の破損、剥離などを起

純Niは電解Ni, 純Feは電解Feである。

軟鋼は市販のSS41である。Fe-Mo鋼は電解FeとフェロMoより作製した。第2表にコーティング処理条件を示す。バック法(拡散浸透法)

第 2 表

	バック剤組成	バック処理	拡散処理
Siコーティング(Ni)	10重量%Si -1.5重量% $\text{NH}_4\text{Cl}$ -残 $\text{Al}_2\text{O}_3$	$800^\circ\text{C}$ , 4h( $\text{Ar}$ 中)	—
Alコーティング(SUS304)	25重量%Al -1.5重量% $\text{NH}_4\text{Cl}$ -残 $\text{Al}_2\text{O}_3$	$750^\circ\text{C}$ , 4h( $\text{Ar}$ 中)	$1120^\circ\text{C}$ , 2h( $\text{Ar}$ 中)
Crコーティング(SUS304)	30重量%Cr -6.0重量%NaF -残 $\text{Al}_2\text{O}_3$	$1150^\circ\text{C}$ , 5.5h( $\text{H}_2$ 中)	—

によつてコーティング処理を行なった。X線によると純NiにSi拡散コーティングしたものの表面層はSiとNiの化合物であり、SUS304にAl拡散コーティングしたものでは $\text{FeAl}$ となっており、Cr拡散コーティングしたものでは純Crである。

こしやすくコーティング層としては $\text{FeAl}$ を主体とすることが好ましい。従来Si, Crは耐酸化性が良好と考えられていたがSi拡散コーティングしたNi, CrコーティングしたSUS304の耐食性はAlコーティングに比較して良好ではなかつた。以上の結果、カソード側セパレータとしてはSUS304にAl拡散コーティングを施したものが最適であつた。

$\text{H}_2$ 中で $850^\circ\text{C}$ , 25時間の腐食試験を行なった結果を第2図にまとめた。 $\text{H}_2$ 中では純Ni、軟鋼の耐食性が特に良好で、次いで純Fe, Fe-Mo鋼が良好である。

上記腐食試験結果をもとに模擬セパレータを作製した。熔融炭酸塩型燃料電池の単セルあたりの出力は約1Vと低いために積層構造にして出力を高めるのが普通である。その場合、セパレータ構成部材の片面をアノード側、他の面をカソード側として積層していく方法が好適である。

3種類の模擬セパレータを作製した。1つは構成部材をSUS304としてカソード側にAl拡

散コーティングし、アノード側にNiメッキしたものである。Al拡散コーティング層はFeAlとなっており、厚さは約100μmである。これを(a)とする。

1つは構成部材を軟鋼としてカソード側にAl拡散コーティングし、アノード側は軟鋼のままとしたものである。Alコーティング処理はSUS304の場合と同様の条件で行なつた。コーティング層はFeAlであり厚さは約100μmである。これを(b)とする。

1つは従来のSUS304を用いたものである。これを(c)とする。

以上のセパレータを用い、単セルを3層に積層して出力試験を行なつた。燃料電池の概略積層構造を第3図に示す。符号1は電解質保持材、2aはカソード、2bはアノード、3はセパレータ、4はカソード側ガス通路、5はアノード側ガス通路である。アノード側ガスとしてH<sub>2</sub>、カソード側ガスとしてO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合ガスを用いた。試験温度は750℃とした。第4図に試験結果を

示す。横軸に試験時間、たて軸に出力電圧をとつた。従来のSUS304材を用いたもの(c)では約300h程度から出力の低下が著しいのに対して、本発明の2種のセパレータを用いたもの(a)、(b)は、出力の低下がほとんどなかつた。このように本発明のセパレータを用いた溶融炭酸塩型燃料電池は、従来のSUS304材製のセパレータを用いたものに比較して明らかに寿命が長い。

#### 〔発明の効果〕

以上のように本発明による溶融炭酸塩型燃料電池は、従来のセパレータにSUS材を用いたものに比較して初期の電池性能を長時間保持することができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は大気中腐食試験による重量変化を示すグラフ、第2図はH<sub>2</sub>中腐食試験による重量変化を示すグラフ、第3図は単セルを3層積層した溶融炭酸塩型燃料電池の断面図、第4図は出力試験結果を示すグラフである。

1…電解質保持材、2a…カソード、2b…アノ

ード、3…セパレータ。

代理人 弁理士 高橋明

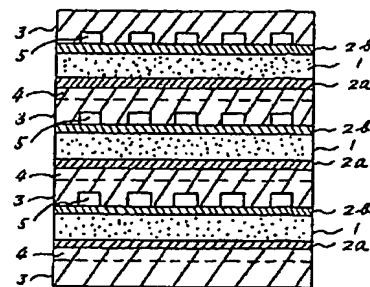
第1図

試料	大気中試験における腐食増重 (mg/cm <sup>2</sup> )						
	-2	-1	0	1	2	3	4
SUS316			■		■		
SUS304			■				
ハステロイX				■	■		
SUS304に Alコーティング				■			
SUS304に Crコーティング			■				

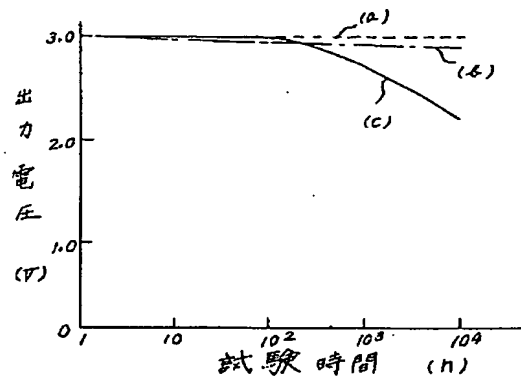
第2図

試料	水中試験に於ける 腐食増量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )						
	1	0	1	2	3	4	5
純Ni							
SUS 316							
SUS 304							
ハステロイ X							
純Fe							
Fe-5%Mo鋼							
Fe-10%Mo鋼							
軟鋼							
純NiにSi 3-7%添加							
SUS 304にAl 3-7%添加							
SUS 304にCr 3-7%添加							

第3図



第4図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**